WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B05D 3/06, B29C 59/16, 71/04

(11) Internati nale Ver"ffentlichungsnummer:

WO 99/52650

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

PT, SE).

21. Oktober 1999 (21.10.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE99/00337

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 16 246.4

11. April 1998 (11.04.98) DE Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PANZER, Siegfried [DE/DE]; Hellendorfer Strasse 8, D-01279 Dresden (DE). MATTAUSCH, Gösta [DE/DE]; Hauptstrasse 30a, D-01454 Ullersdorf (DE). SCHILLER, Siegfried [DE/DE]; Plattleite 17, D-01324 Dresden (DE). BARTEL, Rainer [DE/DE]; Stangestrasse 2, D-01324 Dresden (DE). LEF-FLER, Dieter [DE/DE]; Tauernstrasse 8, D-01279 Dresden (DE). BOBE, Tino [DE/DE]; Hauptstrasse 3, D-01768 Johnsbach (DE).

(54) Title: METHOD FOR THE ELECTRON IRRADIATION OF LAYERS ON SURFACES OF OBJECTS AND A DEVICE FOR CARRYING OUT THE METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTRONENBESTRAHLUNG VON SCHICHTEN AUF OBERFLÄCHEN VON OBJEKTEN SOWIE EINRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Abstract

The invention relates to a method for the electron irradiation of layers which are deposited on objects, or of areas of objects near the surface thereof. According to the inventive method, the physical and/or chemical properties of materials in the surface or in the areas near the surface are altered. The invention also relates to a device for carrying out the method. The preferred area of application of the invention extends to cover the hardening of coating materials, for example, paints and lacquers and of organic/inorganic composite systems which are deposited on objects having three-dimensionally formed surfaces. The device for carrying out the method is suited for robotics and can be economically used for a wide range of industrial applications.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektronenbestrahlung von Schichten, die auf Objekten aufgebracht sind, oder von oberflächennahen Bereichen von Objekten, mit dem die physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften von Stoffen in der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen verändert werden. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das bevorzugte Anwendungsgebiet der Erfindung erstreckt sich auf die Härtung von Anstrichstoffen, beispielsweise von Farben und Lacken sowie von organ32 32

isch/anorganischen Verbundsystemen, die auf Objekten mit dreidimensional geformten Oberflächen aufgebracht sind. Die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist robotertauglich und für einen breiten industriellen Anwendungsbereich wirtschaftlich einsetzbar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guines	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	ΗU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Elektronenbestrahlung von Schichten auf Oberflächen von Objekten sowie Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektronenbestrahlung von Schichten, die auf

Objekten aufgebracht sind, oder von oberflächennahen Bereichen der Objekte, um die physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften der Stoffe der auf der Oberfläche aufgebrachten Schicht oder in oberflächennahen Bereichen zu verändern.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Das bevorzugte Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Härtung von elektronenhärtbaren Anstrichstoffen, beispielsweise von Farben und Lacken sowie von organisch/anorganischen Verbundsystemen, die auf Objekten mit dreidimensional geformten Oberflächen aufgebracht sind. Besonders zweckmäßig ist der Einsatz der Erfindung für die Veredlung hochbeanspruchter Oberflächen von Teilen des Kraftfahrzeug- und Flugzeugbaus, wie z.B. kratzfesten Beschichtungen auf gekrümmten Fensterscheiben oder von Fassaden- und Konstruktionselementen.

Verfahren zur Elektronenbestrahlung von Oberflächenschichten sind beispielsweise in dem Standardwerk "Elektronenstrahltechnologie" von Schiller, Heisig und Panzer (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1977) dargelegt. Darin wird unter anderem beschrieben, wie durch die Einwirkung von Elektronenstrahlen die physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften von Stoffen modifiziert werden. Besonders ist die Elektronenbestrahlung für die Härtung von Druckfarben, Kleb- und Anstrichstoffen verbreitet. Das Verfahren nach dem bekannten Stand der Technik gestattet den Einsatz von lösemittelfreien Systemen, die beispielsweise auf Acrylatbasis beruhen, wobei die Härtung des Anstrichstoffes durch einen vom Elektronenstrahl initiierten Polymerisationsprozess erfolgt. Das Verfahren findet vor allem Anwendung bei der Herstellung von Klebfolien, zur Härtung von Druckfarben und zur Lackhärtung in der Möbel- und holzverarbeitenden Industrie. Gerade bei der letztgenannten Anwendung wird die gegenüber anderen Härteverfahren erzielbare hohe Ritzhärte und abrasive Verschleißfestigkeit der Oberflächen geschätzt. Um vorgegebene Eigenschaften zu erzielen ist es erforderlich, auf die Oberflächenschicht eine vom beabsichtigten Effekt und den zu modifizierenden Stoffen abhängige, innerhalb bestimmter Toleranzen liegende Energiedosis mit dem Elektronenstrahl zu übertragen.

20

25

5

10

15

Eine Einrichtung zur Anwendung des Verfahrens zur Farbhärtung ist beispielsweise aus der Zeitschrift "Papier+Kunststoff Verarbeiter", 1996, Heft 1, Seiten 8 - 14, bekannt, bei dem eine Elektronenbestrahlungseinrichtung zur Druckfarben- und Lacktrocknung eingesetzt wird. Diese Bestrahlungseinrichtung besteht im Wesentlichen aus einer Bestrahlungseinheit mit zugehörigen Versorgungs- und Steuereinrichtungen sowie Mitteln zum Transport des Bestrahlungsgutes durch das Elektronenstrahlfeld. Die Bestrahlungseinheit besteht ihrerseits aus einem evakuierten Elektronenstrahlerzeuger mit einem angeschlossenen, vakuumdichten, aber für den Elektronenstrahl durchlässigen Strahlaustrittsfenster. Im Elektronenstrahlerzeuger werden von einer Glühkatode Elektronen freigesetzt, in einem elektrischen Feld beschleunigt und zu einem Elektronenstrahl formiert. Eine linear ausgedehnte Anordnung von Glühkatode und Beschleunigungselektrode gestattet die Erzeugung eines in einer Richtung breit ausgedehnten, vorhangartigen Elektronenstrahls.

Weiterhin ist eine Art von Elektronenstrahlerzeugern vom Axialtyp bekannt, bei der ein rotationssymmetrischer Elektronenstrahl erzeugt und in einem angeschlossenen Scanner mittels einer Strahlablenkeinheit entlang einer Linie nach einer zeitlinearen periodischen Ablenkfunktion gescannt wird.

In beiden vorgenannten Fällen tritt der Elektronenstrahl durch das Strahlaustrittsfenster an
Atmosphärendruck aus. Damit entsteht ein Elektronenstrahlfeld, dessen Breite im
allgemeinen groß gegen seine Länge ist. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß
die nach dem Stand der Technik bekannten Strahlerzeuger üblicherweise darauf ausgelegt
sind, ein Elektronenstrahlfeld zu erzeugen, das im vorgegebenen Abstand zum
Strahlaustrittsfenster homogene Eigenschaften besitzt. Aufgrund der Gesetze der
Elektronenstreuung unvermeidbar ist bei diesen Strahlerzeugern, daß sich die Eigenschaften
des Elektronenstrahlfeldes mit zunehmendem Abstand vom Strahlaustrittsfenster ändern,
während unabhängig davon die Eigenschaftshomogenität in der Strahlbreite erhalten
bleiben.

Das Elektronenstrahlfeld ist prinzipiell charakterisierbar durch eine Elektronendichteverteilung, eine Verteilung der Elektronenbewegungsrichtung und eine Energieverteilung. Mit zunehmendem Abstand vom Strahlaustrittsfenster nimmt die Dispersion der Elektronenbewegungsrichtungen zu, ihr Mittelwert fällt jedoch mit der Beschleunigungsrichtung des Elektronenstrahls zusammen und definiert damit eine Bestrahlungsrichtung des Elektronenstrahlfeldes. Die Dispersion der Energieverteilung der

Elektronen nimmt ebenfalls mit zunehmendem Abstand vom Strahlaustrittsfenster zu, demgegenüber nimmt der Mittelwert der Elektronenenergie ab. Die Folge dieses Sachverhaltes ist, daß die im vorstehend charakterisierten Elektronenstrahlfeld auf die Oberfläche und den angrenzenden Eindringbereich der Elektronen übertragene Dosis in komplexer Weise abhängig ist von den Bestrahlungsbedingungen, insbesondere vom Abstand der Oberfläche zum Strahlaustrittsfenster und dem Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Bestrahlungsrichtung.

Bei den Elektronenbestrahlungsverfahren nach dem bekannten Stand der Technik wird das Bestrahlungsgut im konstanten Abstand gegenüber dem Strahlaustrittsfenster durch das 10 Bestrahlungsfeld geführt. Die zulässige Breite des Bestrahlungsgutes wird dabei durch die Breite des Strahlaustrittsfensters begrenzt. Bestrahlt werden Oberflächenschichten bis zu einigen 100 g/m² auf ebenen Trägern, wie Papier oder Folienbahnen und Platten. Die Beschleunigungsspannung zur Erzeugung des Elektronenstrahls beträgt je nach Anwendungsfall 100 bis 300 kV. 15

Bei den Elektronenbestrahlungseinrichtungen nach dem Stand der Technik ist die Bestrahlungseinheit ortsfest montiert. In fester räumlicher Zuordnung zu der Bestrahlungseinheit wird das Bestrahlungsgut durch das Elektronenstrahlfeld bewegt. Die Bestrahlungseinheit und das Elektronenstrahlfeld sind dabei von einer Arbeitskabine 20 . umgeben, die als Strahlenschutzcontainment ausgebildet ist und den Austritt von Röntgenstrahlung zuverlässig vermeidet. Die Arbeitskabine besitzt gegen Röntgenstrahlenaustritt geschützte Zu- und Abführkanäle für das Bestrahlungsgut. Die Bestrahlung erfolgt in der Regel unter Inertbedingungen im Bereich \leq 100 ppm O_2 -Konzentration. Zur Gewährleistung dieser Bedingungen wird die Kabine mit Inertgas, beispielsweise mit N., gespült.

Die Steuer- und Versorgungseinrichtungen für den Betrieb der Bestrahlungseinrichtung enthalten unter anderem Mittel zur Regelung und Konstanthaltung der Bestrahlungsbedingungen, insbesondere der Beschleunigungsspannung, des Strahlstromes 30 und der Transportgeschwindigkeit des Bestrahlungsgutes. Der Strahlstrom ist dabei in der Regel an die Geschwindigkeit des Bestrahlungsgutes gekoppelt. Bei Bestrahlungseinheiten mit Axialelektronenstrahlkanonen und Scanner, wie sie beispielsweise aus dem genannten Stand der Technik bekannt sind, enthalten die Versorgungseinrichtungen zusätzlich einen Ablenkgenerator, über den der Elektronenstrahl mit festen Parametern und einer Frequenz 35

WO 99/52650 PCT/DE99/00337

im Bereich von 100 Hz gescannt, d.h., zeitlinear periodisch abgelenkt wird, z.B. nach einer Dreiecks- oder Sägezahnfunktion.

Die nach diesem Stand der Technik bekannten Bestrahlungseinrichtungen haben gemeinsam, daß ein stationäres oder im Falle des Strahlscannens quasistationäres Elektronenstrahlfeld mit über die Länge des Strahlaustrittsfensters konstanten Bestrahlungsbedingungen erzeugt wird. Die daran gebundenen Bestrahlungsverfahren gestatten damit nur für ebene Produkte, die im konstanten Abstand zum Strahlaustrittsfenster das Bestrahlungsfeld passieren, eine Bestrahlung mit homogener Dosisverteilung.

10

15

20

5

Aus dem bereits genannten Buch "Elektronenstrahltechnologie" ist weiterhin ein Verfahren zur Elektronenbestrahlung mit hohen Energien im Bereich von 1 MeV bekannt, nach dem Körper mit schwach gekrümmten Oberflächen in Elektronenstrahlfeldern der vorstehend beschriebenen Art bestrahlt werden. Dies wird dadurch möglich, daß sich in diesem Fall die Eigenschaften des Bestrahlungsfeldes über einen größeren Bereich mit zunehmendem Abstand vom Strahlaustrittsfenster nur wenig ändern. Die Geometriegrenzen für die Oberflächengestalt der Körper werden hier in erster Linie durch den Winkel der Oberflächennormalen zur Strahlrichtung gesetzt, da die lokale Dosisverteilung an der Oberfläche etwa vom Kosinus dieses Winkels abhängig ist. Für spezielle Anwendungen der Hochenergiebestrahlung, beispielsweise für die Strahlenvernetzung von Isoliermaterialien von Hochspannungskabeln, ist es auch bekannt, durch geeignete Anordnungen von Elektronenrückstreukörpern im Elektronenstrahlfeld eine hinreichend homogene Bestrahlung für derartige Bestrahlungsgüter zu erreichen.

- Aus der Literaturstelle Haefer "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie", Teil II, Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten, Springer-Verlag, 1991, Seiten 131 bis 134, ist bekannt, Schichten auf dreidimensional strukturierten Oberflächen mit Elektronenstrahlen zu modifizieren. Dazu wird der Elektronenstrahl mit relativ hoher Beschleunigungsspannung von z.B. 230 kV erzeugt, so daß er in der
- Bestrahlungsatmosphäre eine genügend hohe Reichweite von etwa 20 cm besitzt. Die starke Dispersion der Bewegungsrichtung der Elektronen vor allem in der zweiten Hälfte der verfügbaren Elektronenreichweite wird genutzt, um Oberflächenelemente mit unterschiedlicher Neigung zur Strahlrichtung hinreichend homogen zu bestrahlen. Die Gesamtwölbung der genügend homogen bestrahlbaren Oberfläche ist daher auf einen Bruchteil der Elektronenreichweite in der Bestrahlungsatmosphäre begrenzt. Der erzielte

Vorteil wird durch eine vergleichsweise zur behandelbaren Schichtdicke hohe Beschleunigungsspannung erkauft. Der Preis ist ein erhöhter anlagentechnischer Aufwand und eine reduzierte Energieeffizienz.

Es ist auch bekannt, beliebig gekrümmte Oberflächen mit dem Elektronenstrahl derart zu beaufschlagen, daß die Oberfläche des Werkstückes aufgeschmolzen wird. Es handelt sich dabei um eine Randschichtveredelung, die zur Härtung der Oberfläche – z.B. von Nocken – führt (DE 41 30 462 C1). Diese Lösung hat den Nachteil, daß der Prozeß im Vakuum stattfinden muß, da der erforderliche Energieeintrag infolge der erforderlichen Dicke der Umschmelzschicht sehr hoch ist. Außerdem ist diese Technologie nur für relativ kleine Teile bei hohen Produktionszahlen geeignet.

Der Nachteil der aus dem Stand der Technik hervorgehenden bekannten Verfahren und Einrichtungen besteht darin, daß eine Übertragung der Hochenergiebestrahlung auf die Elektronenstrahlhärtung dünner Oberflächenschichten auf Körpern mit weitgehend beliebiger, dreidimensional gekrümmter Oberflächen an den engen Grenzen der Verfahrensflexibilität scheitert. Darüber hinaus ist ein hoher technischer Aufwand erforderlich, der die Wirtschaftlichkeit der Verfahren und Einrichtungen für viele Anwendungen in Frage stellt.

20

25

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Elektronenbestrahlung und die zugehörige Einrichtung zu schaffen, welches es ermöglicht, Schichten, die auf Objekten aufgebracht sind, oder oberflächennahe Bereiche von Objekten in einer definierten Tiefe in ihren physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften zu verändern. Die Objekte können weitgehend beliebig, dreidimensional gekrümmt sein. Damit soll das mögliche Anwendungsgebiet der Elektronenbestrahlung erweitert sowie ihre Kosteneffizienz und ihre Flexibilität gesteigert werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe nach den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst. In zugehörigen Unteransprüchen 2 bis 10 sind zweckmäßige Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben. Eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird gemäß den Merkmalen des Patentanspruches 11 realisiert. In den zugehörigen Unteransprüchen 12 bis 18 sind zweckmäßige Ausgestaltungen der Einrichtung beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, Schichten auf Objekten oder oberflächennahe Bereiche von Objekten mit dreidimensional ausgebildeter Oberfläche innerhalb zulässiger Toleranzen definiert derart zu bestrahlen und infolgedessen eine Eigenschaftsmodifikation der Oberflächenschicht durchzuführen, daß das Objekt zumindest bezüglich von Teilflächen in einer für die Bestrahlung optimalen Position und Orientierung zum Strahlaustrittsfenster der Bestrahlungseinrichtung der Strahleinwirkung ausgesetzt wird. Durch ein lückenloses Aneinanderreihen derartiger Teilflächen ist es möglich, die gesamte zu bestrahlende Fläche des Objektes zu bestrahlen.

Bedingt durch Elektronenstreuung im Strahlaustrittsfenster und im gaserfüllten Arbeitsabstand zwischen dem Strahlaustrittsfenster und der Oberfläche des Objektes ergibt sich in den Randzonen der Teilflächen ein stetiger Abfall der Bestrahlungsdosis. Die zu bestrahlenden Teilflächen werden deshalb so aneinandergereiht, daß die in den Randzonen aus zumindest zwei Bestrahlungsereignissen übertragenen Energiedosen sich zur benötigten Gesamtdosis ergänzen. Dabei wird die bekannte Tatsache ausgenutzt, daß der beabsichtigte Modifikationseffekt ausschließlich oder dominant von der Bestrahlungsdosis, nicht aber vom Zeitregime ihrer Übertragung abhängig ist.

Innerhalb der Teilfläche werden Unterschiede in den Bestrahlungsbedingungen für die einzelnen Flächenelemente, wie sie etwa durch unterschiedlichen Abstand zum Strahlaustrittsfenster oder unterschiedliche Winkel zwischen ihrer Oberflächennormalen und der Bestrahlungsrichtung, aber auch durch unterschiedliche Expositionszeiten aufgrund voneinander verschiedener Translationsgeschwindigkeiten hervorgerufen sein können, durch Anpassung des Intensitätsprofils in der Ebene des Strahlaustrittsfensters kompensiert. Unter Intensitätsverteilung wird dabei die über die Expositionsdauer der Teilfläche gemittelte Strahlstromdichteverteilung in der Ebene des Strahlaustrittsfensters verstanden.

Dabei wird davon ausgegangen, daß der geometrische Verlauf der Oberfläche des Objektes relativ zum Strahlaustrittsfenster bekannt ist und daß für die Exposition eines bestimmten Flächenelementes der Teilfläche der Elektronenstrahl von einem dem Flächenelement zuordenbaren Ort beziehungsweise einem Flächenbereich des Strahlaustrittsfensters austritt. Ausgenutzt wird weiterhin die Möglichkeit, bei gegebener Oberflächengeometrie das benötigte Intensitätsprofil in der Ebene des Strahlaustrittsfensters anhand der die Elektronenausbreitung in Materie bestimmenden Gesetze zu berechnen oder zur Vereinfachung gegebenenfalls unter Verwendung empirisch gestützter oder empirischer

20

25

30

Methoden zu ermitteln, sowie unter Wahrung von Belastbarkeitsgrenzen des Strahlaustrittsfensters auch praktisch zu realisieren.

Das Verfahren wird mit einer Einrichtung gemäß dem Patentanspruch 11 durchgeführt, wobei im wesentlichen eine an sich bekannte Axialstrahlquelle für einen Elektronenstrahl mit einer in zwei Achsen frei programmierbaren Weitwinkelablenkung für den Elektronenstrahl kombiniert wird. Die Ablenkung des axialen Elektronenstrahls erfolgt im Unterschied zum Stand der Technik nicht zeitlinear und linienförmig, sondern zweidimensional und innerhalb einer Ablenkperiode mit in weiten Grenzen variierbarer Momentangeschwindigkeit bzw. Strahlverweildauer. Zur Einstellung der technologisch relevanten Intensitätsprofile wird eine im Mittelfrequenzbereich arbeitende Ablenkeinheit mit einer dazu angepaßten Strahlführungselektronik verwendet.

Entsprechend der Dosistiefenverteilung der Energieabsorption von Elektronen wird bei gegebener Stromdichte auf Flächenelemente, deren Abstand zum Strahlaustrittsfenster größer ist als die halbe Reichweite der Elektronen, eine mit zunehmendem Abstand geringere Dosis übertragen. Diese Benachteiligung von Flächenelementen mit größerem Abstand zum Strahlaustrittsfenster kann vorteilhaft durch eine erhöhte Intensität im zugeordneten Fensterbereich kompensiert werden. Da diese Maßnahme jedoch den relativen Dosisgradienten über der zu bestrahlenden Schichtdicke nicht verändert, bestimmt der zulässige Dosisgradient bei gegebener Beschleunigungsspannung, gegebenem Strahlaustrittsfenster und gegebenem Gas zwischen dem Strahlaustrittsfenster und der Objektoberfläche letztlich den maximal möglichen Abstand eines zu bestrahlenden Flächenelementes zum Strahlaustrittsfenster.

25

30

35

20

10

15

Eine deutliche Erweiterung der Verfahrensflexibilität bezüglich der Einstellbarkeit von Dosisgradienten, insbesondere jedoch der Tolerierbarkeit konturbedingter Variationen des Arbeitsabstandes innerhalb des momentanen Bestrahlungsbereiches ergäbe sich, wenn man zur Inertisierung nicht Stickstoff sondern ein Gas mit geringerer Dichte einsetzt, zweckmäßigerweise Helium. Aus Kostengründen ist es aber nicht akzeptabel, die gesamte Arbeitskabine mit Helium zu inertisieren. Die Einrichtung zur Durchführung des Bestrahlungsverfahrens ist deshalb mit einer Schutzgasführung ausgestattet, die den Bereich der momentanen Strahleinwirkung auf die zu modifizierende Oberflächenschicht nur lokal mit reinem Helium oder einem Stickstoff-Helium-Gemisch inertisiert. Ein weiterer Vorteil dieser Einrichtung ist es, daß damit der Verbrauch von hochreinem Inertgas auf ein

Minimum reduziert sowie die Anforderung an die globale Sauerstoffkonzentration in der Arbeitskabine deutlich entschärft werden kann, was neben den direkten Inertgaskosten insbesondere auch den Aufwand für die Ein- und Ausschleusung der Objekte reduziert.

- Die Strukturgröße der Oberflächendetails, auf die die Bestrahlungsbedingungen angepaßt werden können, wird nach kleinen Abmessungen hin vor allem durch die Richtungsdispersion der Elektronen infolge Streuung beim Passieren des Strahlaustrittsfensters und der anschließenden Gasstrecke begrenzt. Diese ist um so geringer, je höher die Elektronenenergie und je geringer der Abstand des Oberflächenelementes zum

 Strahlaustrittsfenster sowie dessen Flächenmasse sind.
- Ein wichtiges Element der erfindungsgemäßen Bestrahlungseinheit ist deshalb ein spezielles, beispielsweise mit Wasser kühlbares Stützgitter, das die Verwendung besonders dünner Metallfolien als Strahlaustrittsfenster ermöglicht. Damit können technologiegerecht kleine Werte der Richtungsdispersion der austretenden Elektronen auch noch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen von kleiner als etwa 150 kV erzielt werden. Das hat den Vorteil, daß die Strahlquelle gegenüber dem durch Einrichtungen mit wesentlich höheren Beschleunigungsspannungen repräsentierten Stand der Technik leichter und kompakter ist, die Aufwendungen für das Strahlenschutzcontainment geringer sind und die Strahlungsbelastung des Objektes unterhalb der zu modifizierenden Oberflächenschicht gering ist.
 - Für die Bestrahlung von Oberflächen von Objekten, deren Ausdehnung groß gegenüber einer bestrahlbaren Teilfläche ist, ist es zweckmäßig, benachbarte Teilflächen zu Bestrahlungsbahnen zusammenzufassen. Die Bestrahlung einer solchen Bahn erfolgt dann während der Relativbewegung zwischen der jeweiligen Oberfläche des Objektes und der Bestrahlungseinheit. Dabei erfolgen die Ausrichtung der Oberfläche des Objektes zur Strahlrichtung und die Einstellung der Intensitätsverteilung in der Ebene des Strahlaustrittsfensters nach Maßgabe der im jeweiligen Element im Einwirkbereich des Elektronenstrahls befindlichen Teilfläche. Es ist ferner zweckmäßig, die Bestrahlung der Oberfläche der Objekte durch zeilenförmiges Aneinanderreihen geeignet gewählter Bestrahlungsbahnen durchzuführen.
- Dabei können sowohl zur optimalen Positionierung von Strahlquelle und Objekt als auch zur
 Erzeugung der verfahrensbedingt notwendigen Vorschubgeschwindigkeiten ein oder

25

mehrere Roboter zur Anwendung kommen. Beispielsweise kann ein Roboter die Bestrahlungseinheit gegenüber dem Objekt bewegen. Es ist aber auch vorteilhaft, mittels eines weiteren Roboters das jeweilige Objekt vor oder während der Bestrahlung relativ zur Bestrahlungseinheit zu bewegen, während die Bestrahlungseinheit ruht oder aber gleichzeitig über den ersten Roboter jeweils senkrecht zur Bestrahlungsfläche ausgerichtet wird.

Ein weiterer technologischer Freiheitsgrad wird mit der erfindungsgemäßen Bestrahlungseinrichtung dadurch erschlossen, daß das Strahlaustrittsfenster gegenüber der Strahlquelle drehbar angeordnet sein kann. Das vereinfacht die Realisierung eines Bahnsteuerbetriebes, der für die Bestrahlung krummlinig begrenzter Bahnen auf Freiformflächen erforderlich ist.

Bei den bisher dargelegten Verfahrensvarianten wurde stets vorausgesetzt, daß die Kontur der zu bestrahlenden Oberfläche in analytischer Form oder als CAD-File gegeben ist. Es ist mit der Erfindung aber auch möglich, unbekannte oder sehr grob tolerierte Konturen zeitgleich und unmittelbar in Verbindung mit dem Bestrahlungsvorgang zu bestimmen. Dazu ist die Einrichtung zur Durchführung des Bestrahlungsverfahrens mit Schnittstellen für die Ankopplung einer Digitalisiereinrichtung versehen. Die damit ermittelten Konturdaten der Oberfläche stehen dann online zur Berechnung und Einstellung der Intensitätsverteilung, des erforderlichen Vorschubes und der optimalen Ausrichtung von Bestrahlungseinrichtung und Objekt zur Verfügung.

Die optimale Ausrichtung der jeweils zu bestrahlenden Teilfläche zum Strahlaustrittsfenster ist dann gegeben, wenn die Gesamtheit der Flächenelemente unter optimalen Bedingungen von den Elektronen beaufschlagt werden können. Diese Voraussetzung ist in der Regel dann erfüllt, wenn der Abstand zum Strahlaustrittsfenster hinreichend klein ist und die Oberflächennormalen der Teilflächen einen Winkel kleiner als etwa 45° zur Strahlrichtung bilden.

Eine Erweiterung des effektiv bestrahlbaren Winkelbereiches wird bei der erfindungsgemäßen Bestrahlungseinrichtung erreicht, indem verstellbare Reflektorblenden unmittelbar
unter dem Strahlaustrittsfenster angeordnet sind, die den austretenden Elektronenstrahl
reflektieren. Bei entsprechender Einstellung des Winkels der Reflektorblende gegenüber der
Hauptaustrittsrichtung der Elektronenstrahlen können dann auch noch Teilbereiche von
Oberflächen wirksam bestrahlt werden, deren Oberflächennormalen um mehr als 45°

10

15

WO 99/52650 PCT/DE99/00337

gegen die Oberflächennormale der Ebene des Strahlaustrittsfensters geneigt sind. Der Vorteil gegenüber den bekannten starren Reflexionskörpern besteht darin, daß die Reflektorblenden in Verbindung mit der Roboterbewegung automatisch steuerbar und so flexibel an unterschiedliche Konturen anpaßbar sind.

5

10

Als besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist noch einmal zusammenfassend hervorzuheben, daß beipielsweise das Härten elektronenstrahlhärtbarer Lackschichten auf verschleißbeanspruchten, dreidimensional geformten Oberflächen der eingangs genannten Art möglich durchführbar ist. Dabei kann die Härtung sowohl unmittelbar nach dem Lackauftrag aus dem flüssigen Zustand heraus oder nach einer Vorhärtung mit UV-Strahlen erfolgen. Bei vorausgegangener UV-Härtung kann es darüber hinaus vorteilhaft sein, die zusätzliche Elektronenstrahlhärtung auf besonders verschleißexponierte Oberflächenbereiche zu beschränken.

15

20

30

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und zugehörigen Zeichnungen näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

- **Fig. 1** eine schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus einer Bestrahlungseinheit zur Realisierung des erfindungsgemäßen Elektronenbestrahlungsverfahrens;
 - **Fig. 2** die Anordnung der Bestrahlungseinheit an einer Handlingeinrichtung, beispielsweise an einem Industrieroboter;
- Fig. 3 die schematische Darstellung des Bestrahlungsvorganges für die Oberfläche eines Wellbleches mit Aufteilung in individuelle Härtebahnen und Darstellung der für die Bahnen (n-1), n und (n+1) zu einzustellenden Dosisverteilung D_k(x), sowie das für die Bahn n zu programmierende Intensitätsprofil i(x, y) in der Fensterebene;
 - Fig. 4a die Anordnung eines Winkelbleches relativ zum Strahlaustrittsfenster;
 - **Fig. 4b** die Lage einer zu bestrahlenden Lackschicht auf diesem Winkelblech relativ zur Dosis-Tiefen-Verteilung für reinen Stickstoff und reines Helium als Inertgas;
 - Fig. 5 die Orientierung von Fenster und Objekt sowie das Intensitätsprofil am Beispiel der Härtung der Mantelfläche eines Kegelstumpfes im Vorschubverfahren;
 - Fig. 6 eine schematische Darstellung der Grundzüge eines Flash-Verfahrens anhand der impulsförmigen Bestrahlung von Kugelkappen mittels durch Überlagerung von Subzyklen gewonnener Expositionsmaske;
 - Fig. 7 die Bestrahlung einer 3D-Freiformfläche im Flash-Verfahren, wobei die Expositionsmaske durch Digitalisierung der Kontur und punktweise programmierbare Verweildauern des Strahles erzeugt wurde;
- Fig. 8 die Anwendung des Flash-Verfahrens zur sequentiellen impulsförmigen
 25 Bestrahlung kompliziert strukturierter, großflächiger dreidimensionaler Konturen;
 - **Fig. 8a** eine Darstellung der beim Flash-Verfahren alternierenden Bestrahl- und Positionierzyklen ;
 - Fig. 9 eine Möglichkeit, die zu bestrahlende Kontur durch eine zusammen mit der Strahlquelle bewegte Digitalisiereinrichtung zu ermitteln und die substratgerechten Intensitätsprofile online einzustellen;
 - **Fig. 10** den Einsatz von automatisch schwenkbaren Reflektorblenden zur lokalen Verbesserung der Einstrahlbedingungen an schwer zugänglichen Teilflächen.

Die **Fig. 1** zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau einer Bestrahlungseinheit 1 zur Durchführung eines Verfahrens zur Elektronenbestrahlung von Schichten auf Oberflächen von Objekten gemäß der Erfindung.

Die Bestrahlungseinheit 1 besteht im wesentlichen aus einer axialen Strahlquelle 1.1 und einem Strahlrohr 1.2. Die Strahlquelle 1.1 weist ein rohrförmiges, evakuierbares und an seiner Oberseite verschließbares Gehäuse 2 mit einer radial daran angeordneten Turbopumpe 2.1 sowie einen als vakuumdichte Buchse in das Gehäuse 2 integrierten Isolator 2.2 auf, in den das Hochspannungskabel 3 gesteckt ist. Innerhalb des Gehäuses 2 ist am Isolator 2.2 in axialer Richtung eine Katodeneinheit 4 angeschlossen, die aus einer an sich bekannten Glühkatode 4.1 und einer Steuerelektrode 4.2 besteht, die den Strahlstrom I eines aus der Glühkatode 4.1 austretenden axialen Elektronenstrahles 4.3 regelt. Die Strahlquelle 1.1 ist für eine Beschleunigungsspannung von 150 kV dimensioniert. Unter der Katodeneinheit 4 sind axial eine Anode 5 und eine Ablenkeinheit 6 angeordnet.

15

20

Die Ablenkeinheit 6 ist so ausgelegt, daß sie den in der Strahlquelle 1.1 formierten und durch eine Anodenbohrung in Richtung Strahlerrohr 1.2 laufenden axialen Elektronenstrahl 4.3 mit einer Frequenz von 200 Hz bis 20 kHz innerhalb eines axialsymmetrischen Ablenkkegels 6.1 mit 50° Spitzenwinkel beliebig ablenken kann. Am Gehäuse 2 ist ferner außenliegend eine Montageplatte 7 zur Befestigung der Bestrahlungseinheit 1 an einer hier nicht dargestellten Halterung bzw. Handlingeinrichtung vorgesehen.

An das Gehäuse 2 anschließend, ist in axialer Richtung das Strahlrohr 1.2 angeflanscht, das um die Mittelachse, also polar, drehbar mit dem Gehäuse 2 der Strahlquelle 1.1 verbunden ist und darüber hinaus mit nicht dargestellten Steuer- und Versorgungseinrichtungen in Verbindung steht. Der Polarwinkel zwischen Strahlquelle 1.1 und Strahlrohr 1.2 kann mit einem Servomotor 8 bei laufendem Betrieb eingestellt werden. An der zeichungsgemäß unteren Seite ist das Strahlrohr 1.2 mit einem vakuumdichten, wassergekühlten rechteckförmigen Strahlaustrittsfenster 9 verschlossen.

30

25

Das Strahlaustrittsfenster 9 mit einer Breite 9.1 und einer Länge 9.2 liegt vollständig innerhalb der Grundfläche des Ablenkkegels 6.1 und besteht im wesentlichen aus einem gekühlten Stützgitter, das mit einer für Elektronenstrahlen 9.3 weitgehend transparenten, dünnen Metallfolie bespannt ist. An seiner außenliegenden Seite ist das

35 Strahlaustrittsfenster mit einer Schutzgasführung 10 für Schutzgas 11 umgeben.

In der **Fig. 2** ist die Bestrahlungseinheit 1 mit einem Industrieroboter 20 verbunden dargestellt. Die Bestrahlungseinheit 1 und der Roboter 20 befinden sich innerhalb einer in Fig. 2 nicht dargestellten geschlossenen Arbeitskabine, die als Strahlenschutzcontainment ausgebildet und mit Inertgas gefüllt ist.

5

10

15

20

Der Industrieroboter 20 ist für vorliegenden Verwendungszweck in üblicher Weise mit einem standfesten Sockel 21 und einem Unterteil 22 verbunden und weist schwenk- und drehbar beweglich gelagerte Arme 23 und 24 auf. Am distalen Ende des Armes 24 ist die Bestrahlungseinheit 1 befestigt. Die Bestrahlungseinheit 1 kann somit in Verbindung mit nicht dargestellten Antriebs- und Steuereinrichtungen sowohl manuell als auch automatisch gesteuert in mehreren Freiheitsgraden bewegt werden, die durch Rundachsen unterschiedlicher räumlicher Orientierung realisiert und in Fig. 2 durch Pfeile angedeutet sind.

In der **Fig. 3** ist in schematischer Darstellung die Durchführung der Bestrahlung der Oberfläche eines Wellbleches 30 gezeigt, das in einem kartesischen Koordinatensystem mit den Achsen x, y und z liegt. Eine zu härtende Lackschicht 31 ist lediglich wegen der leichteren Darstellbarkeit auf dessen Unterseite aufgetragen. Die Elektronenstrahlen 9.3 werden mit der Bestrahlungseinheit 1 erzeugt, von der hier zur Vereinfachung der Darstellung nur das Strahlaustrittsfenster 9 gezeigt ist, und gegen die Lackschicht 31 gerichtet. Der Abstand zwischen dem Strahlaustrittsfenster 9 und der Lackschicht 31 wird als Arbeitsabstand z_A bezeichnet.

25

30

35

Die Kontur des Wellbleches 30 wird durch eine Funktion z(x, y) beschrieben. Ist z(x, y) wie im gegebenen Ausführungsbeispiel nicht konstant, so ändert sich natürlich auch der lokale Arbeitsabstand z_A. Die Schwankungsbreite dieser Variation wird Δz_A genannt. Die Kanten von Wellblech 30 und Strahlaustrittsfenster 9 sind parallel zur x- bzw. y-Achse ausgerichtet. Die Länge des Wellbleches 30 wird in y-Richtung gemessen. Sie ist groß gegenüber der Länge 9.2 des Strahlaustrittsfensters 9. Die Breite des Wellbleches 30 wird in x-Richtung gemessen und ist ihrerseits größer als die Breite 9.1 des Strahlaustrittsfensters 9. Durch Relativbewegung der Bestrahlungseinheit 1 in y-Richtung mit der Vorschubgeschwindigkeit v wird von den Elektronenstrahlen 9.3 ein rechteckiger Streifen mit der Breite 9.1 des Strahlaustrittsfensters und beliebiger Länge erfaßt, der im Folgenden als Bestrahlungsbahn 32 bezeichnet wird. Die Gesamtfläche des Wellbleches 30 wird dann durch sukzessives Aneinanderreihen der Bestrahlungsbahnen 32 in x-Richtung bestrahlt. Aus Produktivitätsgründen ist ein zeilenförmiges Abrastern der Oberfläche, d.h. ein Durchlaufen benachbarter

WO 99/52650 PCT/DE99/00337

Bestrahlungsbahnen 32 mit entgegengesetzter Vorschubrichtung v_k, zweckmäßig. Dieses Verfahren, das nachfolgend als Vorschubverfahren bezeichnet werden wird, ist in Fig. 3 am Beispiel der (n-1)-ten, der n-ten und der (n+1)-ten Bahn dargestellt. Damit sich die individuellen Bestrahlungsdosen D_k(x) im Überlappbereich der (n-1)-ten und n-ten Einzelbahn zur Solldosis D_s summieren, ist das Intensitätsprofil in der Fensterebene so zu programmieren, daß innerhalb der k-ten Bestrahlungsbahn 32 eine trapezähnliche Dosisverteilung D_k(x) mit Kantenmodulation resultiert:

$$D_k(x) = D_S \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \exp((x - x_i)/x_{HWB})} - \frac{1}{1 + \exp((x_i - x)/x_{HWB})}\right)$$

Dabei stellt der Parameter x_{HWB} die Steilheit des Flankenverlaufes ein, während x₁ die linke und x₂ die rechte Begrenzung der k-ten Bestrahlungsbahn 32 darstellen. Als Breite für eine Bestrahlungsbahn 32, die kleiner oder gleich der Breite 9.1 des Strahlaustrittsfensters 9 sein muß, ist der Bereich zwischen zwei Maxima der Oberflächenkontur des Wellbleches 30 gewählt. Beim Durchlaufen der ersten und letzten Bestrahlungsbahn 32 sind die x-Koordinaten der Kanten des Wellbleches 30 in das Intervall (x₁+x_{HWB} ... x_r-x_{HWB}) zu legen.

15

20

25

30

10

Der zur Realisierung der Dosisverteilung $D_k(x)$ erforderliche Verlauf der Intensität i in der Ebene des Strahlaustrittsfensters 9 ist ebenfalls schematisch dargestellt. Das Intensitätsprofil i(x, y) berücksichtigt, daß sowohl mit wachsendem Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung der Elektronen und der Oberflächennormalen am Strahlauftreffort als auch mit wachsendem Arbeitsabstand z_A eine Anhebung der Intensität i im zum betrachteten Strahlauftreffort korrespondierenden Segment des Strahlaustrittsfensters 9 erforderlich ist. Die Bestrahlungsbahnen 32 werden mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v in von Bahn zu Bahn entgegengesetzter Vorschubrichtung v_k durchlaufen. Auf Grund der Symmetrie des Wellbleches 30 bleiben dabei das Intensitätsprofil i(x, y) und der Strahlstrom I konstant.

Um den Einfluß des Schutzgases 10 auf die konkrete technologische Ausgestaltung des Verfahrens zu veranschaulichen, ist in der **Fig. 4a** die Ausrichtung eines stufenförmigen Winkelbleches 33 bezüglich des Strahlaustrittsfensters 9 dargestellt. Das Winkelblech 33 trägt auf den beiden Flächen, die sich im Abstand $z_A = 10$ cm und $z_A + \Delta z_A = 20$ cm vom Strahlaustrittsfenster 9 befinden, eine Lackschicht 31 mit einer Flächenmasse von 60 g/m². Strahlaustrittsfenster 9, Lackschicht 31 und Winkelblech 33 sind aus Gründen der besseren Darstellbarkeit nichtmaßstäblich gezeichnet.

In **Fig. 4b** ist die Dosis-Tiefen-Verteilung D(z) für 150 kV Beschleunigungsspannung angegeben, die den Verlauf der Energieabgabe der Elektronen in Abhängigkeit von der bereits durchstrahlten Flächenmasse beschreibt. Die Flächenmasse ist definitionsgemäß das Produkt aus der Dicke z und Dichte ρ_i des Ausbreitungsmediums. In dieses Diagramm sind ein 10 μ m dickes Strahlaustrittsfenster 9 aus Titan, das Schutzgas 11 und die Lackschicht 31 auf dem hier nicht dargestellten Winkelblech 33 maßstäblich bezüglich der Flächenmasse für die beiden Grenzfälle eingetragen, daß als Schutzgas 11 zum einen reiner Stickstoff, zum anderen reines Helium zum Einsatz kommt.

- Tolerierbare Dosisgradienten über der zu modifizierenden Lackschicht 31 werden erzielt, wenn sich diese im Bereich des Maximums der Dosis-Tiefen-Verteilung D(z) befindet. Wird als Schutzgas 11 Stickstoff verwendet, so ist ein Arbeitsabstand z_A = 3 cm bis 7 cm vom Strahlaustrittsfenster 9 akzeptabel. Ist die konturbedingte Variation des Arbeitsabstandes Δz_A bei den gegebenen Parametern der Strahlquelle 1.1 größer als etwa 4 cm, so wird dem Schutzgas 11 im erforderlichen Maße Helium beigemischt. Während sich die gegebene Kontur des Winkelbleches 33 in einer Heliumatmosphäre ohne Weiteres härten ließe, wären die Dosisunterschiede zwischen beiden Teilstücken der Lackschicht 31 bei Bestrahlung in Stickstoffatmosphäre selbst bei Verringerung des Arbeitsabstandes z_A unakzeptabel hoch.
- In Fig. 5 ist die Bestrahlung eines Kegelstumpfes 40 dargestellt, der mit der Winkelgeschwindigkeit φ um die Rotationsachse x' gedreht wird. Der Abstand eines Oberflächenelementes des Kegelstumpfes 40 am Ort x von der Rotationsachse x' ist mit r(x) bezeichnet. Der Arbeitsabstand z_A zwischen der auf der Mantelfläche des Kegelstumpfes 40 aufgetragenen Lackschicht 31 und dem Strahlaustrittsfenster 9 ändert sich während der
 Drehbewegung nicht. Da sich die Vorschubgeschwindigkeit aus v = r(x)·φ ergibt, wird zur Realisierung konstanter Bestrahlungsdosen in der Lackschicht 31 das Intensitätprofil i(x, y) proportional zu r(x) in x-Richtung gewählt.
 - Die Ausführungsbeispiele in den Fig. 3 bis 5 zeichnet aus, daß sich die Oberflächen der zu bestrahlenden Objekte in Bestrahlungsbahnen 32 zerlegen lassen, innerhalb derer sich die Kontur der Oberflächen über eine Länge 9.2 des Strahlaustrittsfensters 9 hinweg nicht oder zumindest nur wenig ändert. Das ist allgemein als Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Vorschubverfahrens anzusehen.

Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, so werden alternativ die zur Härtung erforderlichen Energiedosen bei Vorschub v = 0 durch impulsförmige Freigabe des Strahlstromes während eines ganzzahligen Vielfachen der Strahlablenkperiode über das Strahlaustrittsfenster mit stationärem, zweidimensionalen Intensitätsprofil i(x, y) eingestrahlt, das nachfolgend als Expositionsmaske bezeichnet ist. Der beschriebene Bestrahlungsvorgang wird im folgenden Flash-Verfahren genannt. Dabei können auch mehrere Objekte simultan bestrahlt werden. Die Anzahl der individuellen Expositionsmasken ist im wesentlichen nur durch die zur Verfügung stehende Fläche des Strahlenaustrittsfensters 9 begrenzt.

Die Expositionsmasken lassen sich zweckmäßig nach zwei verschiedenen Methoden erzeugen, die anhand der Fig. 6 und 7 dargestellt sind.

Besitzen die Substrate gewisse Symmetrien, wie etwa Kugel- oder Zylindersymmetrie, so ist die Führung des Elektronenstrahls mittels überlagerter Subzyklen programmtechnisch vorteilhaft. Unter Subzyklus ist dabei zu verstehen, daß der Elektronenstrahl eine einfache geometrische Figur, wie zum Beispiel eine Linie, ein Quadrat oder einen Kreis, mit konstanter Geschwindigkeit beschreibt. Die Überlagerung besteht dann darin, daß diese Grundfigur mehrfach durchlaufen wird. Ihre Größe und Lage wird dabei für jeden Subzyklus entsprechend der Geometrie der zugeordneten Objektfläche gewählt.

20

25

15

In **Fig. 6** ist die simultane Härtung von Lackschichten 31 auf zwei Kugelkappen 41 dargestellt. Der axiale Elektronenstrahl 4.3 wird durch die Ablenkeinheit 6, die beide hier nicht dargestellt sind, so geführt, daß er in der Ebene des Strahlaustrittsfensters 9 mit konstanter Laufgeschwindigkeit zwei kongruente Figuren aus konzentrischen Kreisen beschreibt. Die Radien dieser Ablenkkreise 42 sind so gestaffelt, daß sich der für den Randbereich der Kugelkappen 41 aufgrund der starken Neigung der zu härtenden Oberfläche gegenüber der Hauptaustrittsrichtung der Elektronenstrahlen 9.3 erforderliche Intensitätshub aus der Summe der auf jedem individuellen Kreis konstanten Intensitäten ergibt.

30

Handelt es sich bei den zu bestrahlenden Objekten um nichtsymmetrische Freiformflächen, so ist zunächst eine dreidimensionale Diskretisierung ihrer Konturen erforderlich.

In **Fig. 7** ist dieses Prinzip am Beispiel eines Gehäuses 43 bildlich dargestellt. Aus den $j \cdot k$ -Werten $z_k = z (x_i, y_i)$ werden dann rechnergestützt die lokal erforderlichen Intensitäten

 $i_{jk} = i \; (x_{jk}, y_{k})$ an den Koordinatenpunkten (x_{jk}, y_{k}) ermittelt und durch punktweise programmierte Haltezeiten $\tau_{jk} = \tau \; (x_{jk}, y_{k})$ innerhalb eines $j \cdot k$ Gitterpunkte 44 umfassenden Ablenkrasters eingestellt. Die Ablenksteuerung für den Elektronenstrahl ist auf 1024 x 1024 mögliche Gitterpunkte 44 ausgelegt. Die zu ausgewählten Punkten gehörenden Haltezeiten τ_{jk} sind mit Diagrammsäulen 45 veranschaulicht.

Die Fig. 8 veranschaulicht die Erweiterung des Flash-Verfahrens für Objekte, deren Ausdehnung größer als die Breite 9.1 und Länge 9.2 des Strahlaustrittsfensters 9 ist. Dazu wird das Strahlaustrittsfenster 9 vor der Bestrahlung über der auf eine Freiformfläche 46 aufgetragenen Lackschicht 31 so positioniert, daß die Längsachse der nicht dargestellten Bestrahlungseinheit 1 möglichst parallel zu den Oberflächennormalen der Flächenelemente des zu härtenden Teilstücks verläuft und daß sich dessen gesamte Kontur innerhalb eines vom tolerierbaren Dosis-Tiefen-Gradienten begrenzten Arbeitsabstandes za befinden. Die Expositionsmaske wird an den Konturverlauf der unter dem Strahlaustrittsfenster 9 liegenden Teilfläche der Lackschicht 31 angepaßt und diese dann durch impulsartige Freigabe des Strahlstromes I während eines ganzzahligen Vielfachen der Strahlablenkperiode über das Strahlaustrittsfenster 9 gehärtet. Nach der Härtung einer Teilfläche wird die Bestrahlungseinheit 1 über einer angrenzenden, noch nicht gehärteten Teilfläche positioniert und gleichzeitig eine neue Expositionsmaske generiert. Die Begrenzung der Elementarbereiche 47 wird so gewählt, daß große Flächen lückenlos und mit hinreichender Dosiskonstanz entlang der überlappenden Säume von Teilflächen gefüllt werden. Anstelle der hier gewählten rechteckigen Elementarbereiche 47 können auch andere Flächenformen verwendet werden.

Die **Fig. 8a** verdeutlicht das aus abwechselndem Bestrahlen und Positionieren bestehende Flash-Verfahren anhand der zeitlichen Verläufe von Vorschubgeschwindigkeit v und Strahlstrom I.

Bei den bisherigen Ausführungsbeispielen wurde stets davon ausgegangen, daß der Verlauf der Kontur z (x, y) entweder in analytischer Form oder als Datenfile an hinreichend dicht liegenden Stützstellen bekannt ist.

In **Fig. 9** ist die Kopplung der Bestrahlungseinheit 1, von der zur Vereinfachung lediglich das Strahlaustrittsfenster 9 angedeutet ist, mit einer Digitalisiereinrichtung 50 dargestellt. Die Digitalisiereinrichtung 50 nimmt die Kontur der zu bestrahlenden Freiformfläche 46

35

5

10

15

während der Vorschubbewegung berührungsfrei mit Sensorsignalen 51 auf. Das erforderliche Intensitätsprofil sowie die optimale Orientierung der Bestrahlungseinheit 1 werden wahlweise im teach-in-Modus oder auch online berechnet und während der Bestrahlung kontinuierlich an den aktuellen Einwirkort angepaßt. Die hier dargestellte technologische Variante ist sowohl für das Flash- als auch für das Vorschubverfahren realisierbar.

In der **Fig. 10** ist vereinfacht die Anordnung einer Reflektorblende 52 seitlich unter dem Strahlaustrittsfenster 9 dargestellt. Die Reflektorblende 52 ist um einen Drehpunkt schwenkbar und parallel zur Ebene des Strahlaustrittsfensters 9 verschiebbar. Die vom Strahlaustrittsfenster 9 ausgehenden Elektronenstrahlen 9.3 treffen annähernd senkrecht auf den parallel zum Strahlaustrittsfenster 9 liegenden Teil der Lackschicht 31 auf der Oberfläche eines Trägers 53 auf. Die Reflektorblende 52 wird so eingestellt, daß die von ihr reflektierten Elektronen 9.4 nun unter einem günstigen Einstrahlwinkel auch auf der Lackschicht 31 der senkrecht zum Strahlaustrittsfenster 9 liegenden Abkantung 54 auftreffen.

10

Aufstellung der verwendeten B zugszeichen

zur Patentanmeldung "Verfahren zur Elektronenbestrahlung von Schichten auf Oberflächen von Objekten sowie Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens"

5	1		Bestrahlungseinheit
		1.1	Strahlquelle
		1.2	Strahlrohr
	2		Gehäuse
		2.1	Turbopumpe
10		2.2	Isolator
	3		Hochspannungskabel
	4		Katodeneinheit
		4.1	Glühkatode
		4.2	Steuerelektrode
15		4.3	axialer Elektronenstrahl
	5		Anode
	6		Ablenkeinheit
		6.1	Ablenkkegel
	7		Montageplatte
20	8		Servomotor
	9		Strahlaustrittsfenster
		9.1	Fensterbreite
		. 9.2	Fensterlänge
2.		9.3	Elektronenstrahlen
25		9.4	reflektierte Elektronen
	10		Schutzgasführung
	11		Schutzgas
	20		Handlingeinrichtung, Roboter
30	21		Sockel
	22		Unterteil
	23	٠	Arm
	24	•	Arm

•		
	30	Wellblech
	31	Lackschicht/Farbschicht
	32	Bestrahlungsbahn
	33	Winkelblech
5		! !
	. 40	Kegelstumpf
	41	Kugelkappe
	42	Ablenkkreis
•	43	Gehäuse
10	44	Gitterpunkt
	45	Diagrammsäule -
	46	Freiformfläche
	47	bestrahlter Elementarbereich
15	50	Digitalisiereinrichtung
	51	Sensorsignale
	52	Reflektorblende
	53	Träger
	54	Abkantung
20		
	D,	Solldosis
	D _k (x)	Dosisverteilung in der k-ten Bestrahlungsbahn (32)
	D(z)	Dosis-Tiefen-Verteilung
	*	
25	i	Intensität
	i(x,y)	Intensitätsprofil
	1	Strahlstrom
	j	Laufindex
	k	Laufindex
30	r	Radius
	S	Elektronenreichweite
	t	Zeit
	U _B	Beschleunigungsspannung
	V	Vorschubgeschwindigkeit
35	$V_{\mathbf{k}}$	Vorschubrichtung in der k-ten Bahn
35	v	Vorschubgeschwindigkeit

	X	Koordinatenrichtung
	x'	Rotationsachse
	X _{HW8}	Flankenbreite der Dosisverteilung $D_k(x)$
	X.	linke Begrenzung einer Bestrahlungsbahn (32)
5	Х,	rechte Begrenzung einer Bestrahlungsbahn (32)
	у	Koordinatenrichtung
	Z	Koordinatenrichtung
10	Z	Arbeitsabstand
	$\Delta z_{_{A}}$	Variation des Arbeitsabstandes
	z(x, y)	Oberflächenkontur
,		
15	φ	Winkelgeschwindigkeit
	$\rho_{_{\text{He}}}$	Dichte von Helium
	ρ_{N2}	Dichte von Stickstoff
	τ .	Haltezeit je Gitterpunkt (44)

Patentansprüche

Verfahren zur Elektronenbestrahlung von Schichten auf Oberflächen von Objekten oder von oberflächennahen Bereichen von Objekten zur Veränderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften von Stoffen in der Schicht oder in den oberflächennahen Bereichen bei annäherndem Atmosphärendurck mittels einer Bestrahlungseinheit mit einem Strahlaustrittsfenster, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung der Oberfläche der Objekte oder deren aufgebrachter Schicht in einer Teilfläche oder nacheinander in mehreren aneinandergrenzenden Teilflächen derart erfolgt, daß das Objekt in eine definierte, zur Bestrahlung der jeweiligen Teilfläche optimale Position bezüglich des Strahlaustrittsfensters (9) der Bestrahlungseinheit (1) gebracht wird, daß die Bestrahlung der jeweiligen Teilfläche in Orten des Strahlaustrittsfensters (9) zuordenbaren Flächenelementen derart erfolgt, daß das Intensitätsprofil i(x, y) eines Elektronenstrahls (9.3) in der Ebene des Strahlaustrittsfensters (9) nach Maßgabe der Bestrahlungsbedingungen der zugeordneten Flächenelemente gewählt wird und daß die erforderliche Energiedosis mit dem Elektronenstrahl (9.3) kontinuierlich auf das relativ zur Bestrahlungseinheit (1) mit definierter Vorschubgeschwindigkeit (v) bewegte Objekt oder impulsartig auf das ruhende Objekt übertragen wird.

20

25

5

10

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß benachbarte Teilflächen auf der Oberfläche des Objektes zu Bestrahlungsbahnen (32) zusammengefaßt und daß die Elektronenbestrahlung der Bestrahlungsbahnen (32) gleichzeitig mit der zugeordneten Relativbewegung zwischen dem Objekt und der Bestrahlungseinheit (1) erfolgt, wobei die Ausrichtung von Objekt und Bestrahlungseinheit (1) sowie das Intensitätsprofil i(x, y) in der Ebene des Strahlaustrittsfensters (9) entsprechend der im momentanen Strahleinwirkbereich befindlichen Teilfläche des Objektes gewählt werden.
- 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Längsachse des Strahlaustrittsfenster (9) während der Bestrahlung einer Bestrahlungsbahn (32) stets parallel zur Vorschubsrichtung (v") ausgerichtet wird und unterschiedliche Verweildauern von Flächenelementen unter dem Strahlaustrittsfenster (9) durch angepaßte Programmierung des Intensitätsprofils i(x, y) berücksichtigt werden.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das 4. Intensitätsprofil (i(x, y)) sowohl von Bestrahlungsbahn (32) zu Bestrahlungsbahn (32) als auch innerhalb einer Bestrahlungsbahn (32) nach Maßgabe der Kontur der Oberfläche des Objektes bei kontinuierlichem Strahlbetrieb angepaßt wird.

5

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur 5. Inertisierung des Bestrahlungsortes ein Schutzgas (11) eingesetzt wird, das aus reinem Stickstoff, reinem Helium oder einem Gemisch von Stickstoff und Helium besteht, wobei für stärker konturierte Objekte mit hohem Heliumgehalt gearbeitet wird.

10

- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas (11) oder 6. Schutzgasgemisch dem Bestrahlungsort lokal zugeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Vorschubgeschwindigkeit (v) zwischen Bestrahlungseinheit (1) und Objekt 15 sowie der Bestrahlungsvorgang alternieren und die zur Modifizierung der Oberflächenschicht erforderliche Dosisleistung durch eine objektbezogene, zweidimensionale und stationäre Expositionsmaske definiert sowie die in jeden Elementarbereich (47) integral einzustrahlende Energiedosis durch impulsförmige zeitliche Steuerung der Leistung des Elektronenstrahles eingestellt wird. 20

Verfahren nach Anspruch 2 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung 8. der gesamten Oberfläche des Objektes durch das Aneinanderreihen von Bestrahlungsbahnen (32) oder bestrahlten Elementarbereichen (47) erfolgt.

25

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß für die Bestimmung eines bauteilgerechten Intensitätsprofils (i(x, y)) im Stoßbereich zwischen benachbarten Bestrahlungsbahnen oder bestrahlten Elementarbereichen (47) die Energieeinträge aus deren vorheriger beziehungsweise nachfolgender Bestrahlung mit berücksichtigt werden.

30

35

Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die 10. Kontur der Oberfläche des zu bestrahlenden Objektes durch eine mitbewegte Digitalisiereinrichtung (50) vor dem Bestrahlungsvorgang ermittelt und aus den so erfaßten Konturdaten das in der Ebene des Strahlaustrittsfensters (9) erforderliche

÷

Intensitätsprofil (i(x, y)) im teach-in-Modus oder online berechnet und eingestellt werden.

- Einrichtung zur Elektronenbestrahlung von Schichten auf Oberflächen von Objekten 11. oder von oberflächennahen Bereichen von Objekten zur Veränderung der 5 physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften von Stoffen in der Schicht oder in den oberflächennahen Bereichen nach Anspruch 1, bestehend aus einer Bestrahlungseinheit mit einer Elektronenstrahlquelle vom Axialtyp mit wenigstens einer Strahlablenkeinheit, einem Strahlrohr, das in Strahlausbreitungsrichtung durch ein Strahlaustrittsfenster abgeschlossen ist, Versorgungs- und Steuereinrichtungen 10 zum Betreiben der Bestrahlungseinheit, Mitteln zu ihrer Halterung und des zu bestrahlenden Objektes sowie zur Realisierung einer Relativbewegung zwischen der Bestrahlungseinheit und dem Objekt zueinander, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuereinrichtungen eine Strahlablenksteuerung enthalten, mit der in mindestens einer Strahlablenkrichtung die lokale Ablenkgeschwindigkeit, punktweise definierte 15 Verweildauer oder die Überlagerung von Ablenksubzyklen des axialen Elektronenstrahles (4.3) und somit das Intensitätsprofil (i(x, y)) programmierbar ist, und daß die Mittel zur Aufnahme von Bestrahlungseinheit (1) und Objekt sowie zur Realisierung der Relativbewegung zueinander Mittel zur Ausrichtung der Oberfläche des Objektes oder von Teilflächen derselben zum Strahlaustrittsfenster (9) enthalten. 20
 - 12. Einrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Strahlrohr (1.2) um die Achse der Strahlquelle (1.1) motorisch drehbar an dieser angeordnet ist.
- 25 13. Einrichtung nach den Ansprüchen 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die xund y-Achse des Intensitätsprofiles (i(x,y)) mit dem polaren Verdrehwinkel zwischen Strahlrohr (1.2) und Strahlquelle (1.1) derart mitführbar sind, daß sie stets parallel zu den Kanten des Strahlaustrittsfensters (9) verlaufen.
- 14. Einrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Strahlaustrittsfenster (9) aus einer Leichtmetallfolie mit einer Dicke von vorzugsweise 10 μm besteht.
- 15. Einrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch g kennzeichnet**, daß unter dem Strahlaustrittsfenster (9) Reflektorblenden (52) angeordnet sind, die

während des Bestrahlungsvorganges automatisch gegenüber der Hauptaustrittsrichtung der Elektronen (9.3) schwenkbar und parallel zur Ebene des Strahlaustrittsfensters (9) verschiebbar sind.

- 5 16. Einrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet,** daß an der Bestrahlungseinheit (1) eine das Strahlaustrittsfenster (9) umschließende Schutzgasführung (10) angeordnet ist.
- 17. Einrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die gegenseitige Positionierung, Orientierung und für die Erzeugung der Relativbewegung zwischen Bestrahlungseinheit (1) und den zu bestrahlenden Objekten ein oder mehrere Roboter (20) vorgesehen sind.
- 18. Einrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß an der Bestrahlungseinheit (1) eine zu deren Strahlaustrittsfenster (9) orientierte, die Oberflächenkontur des Objektes erfassende Digitalisiereinrichtung (50) angeordnet ist.
- 20 Hierzu 10 Seiten Zeichnungen

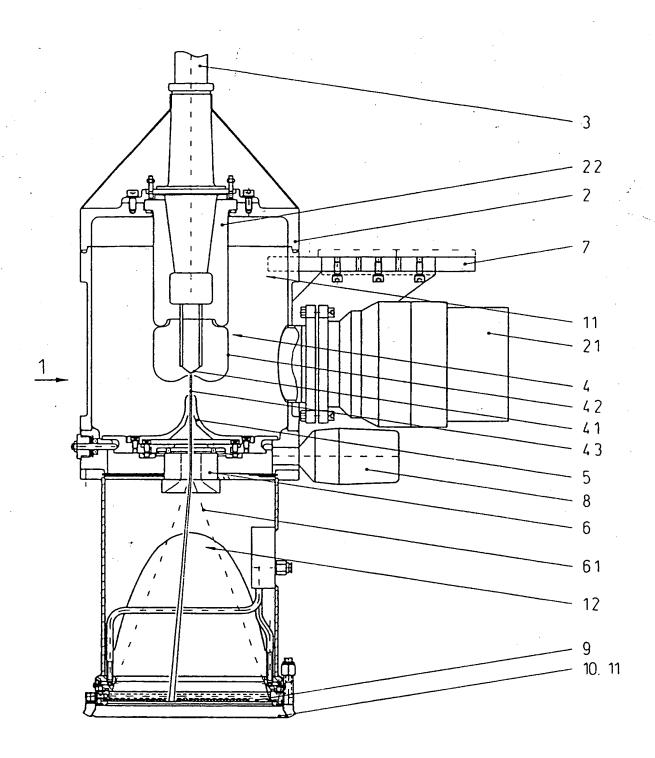
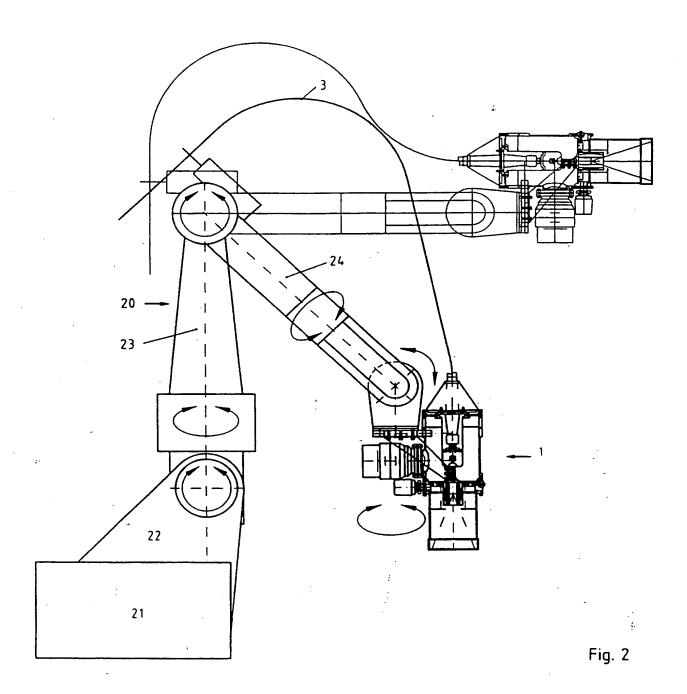
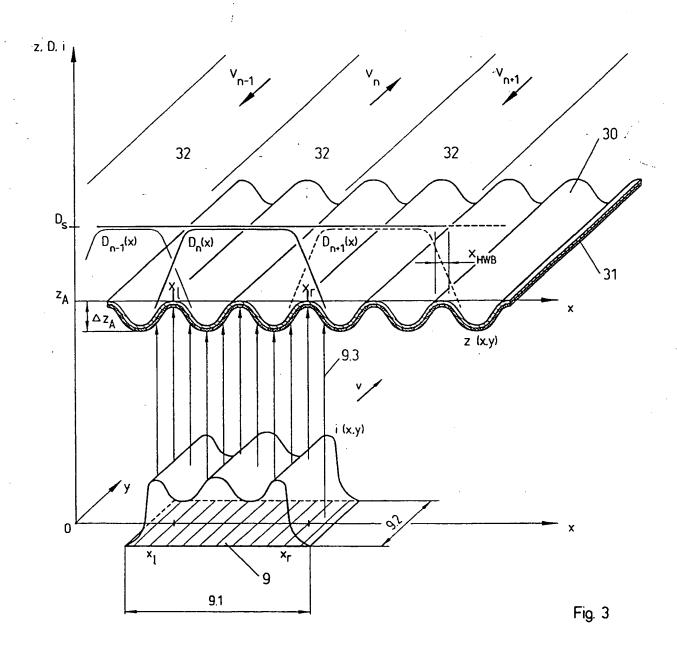
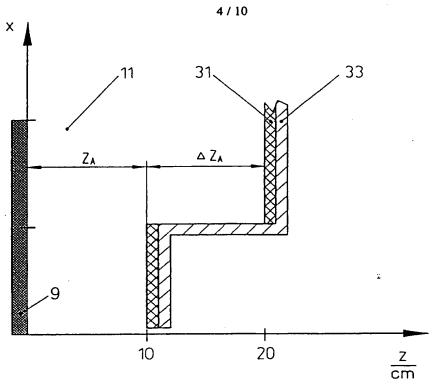


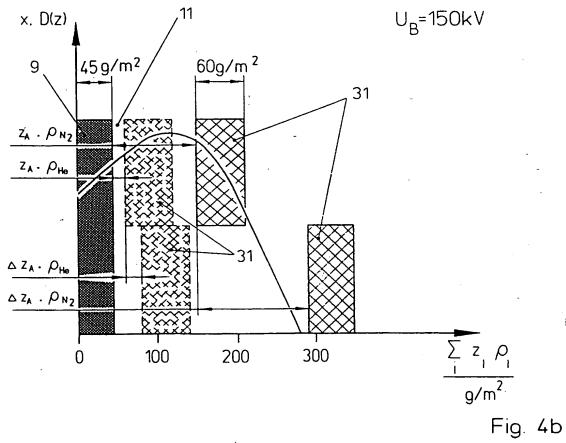
Fig. 1

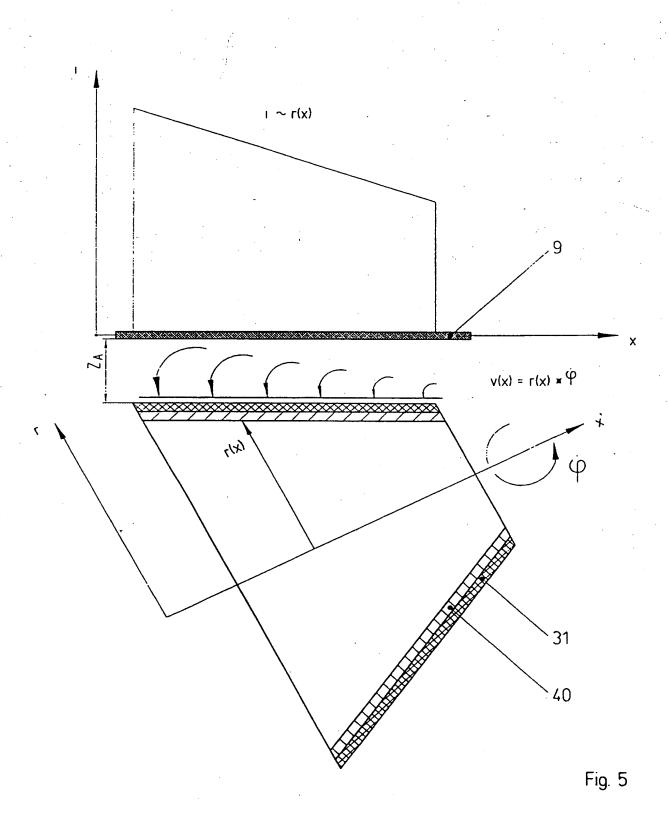




WO 99/52650 PCT/DE99/00337







BNSDOCID: <WO 9952650A1 | >

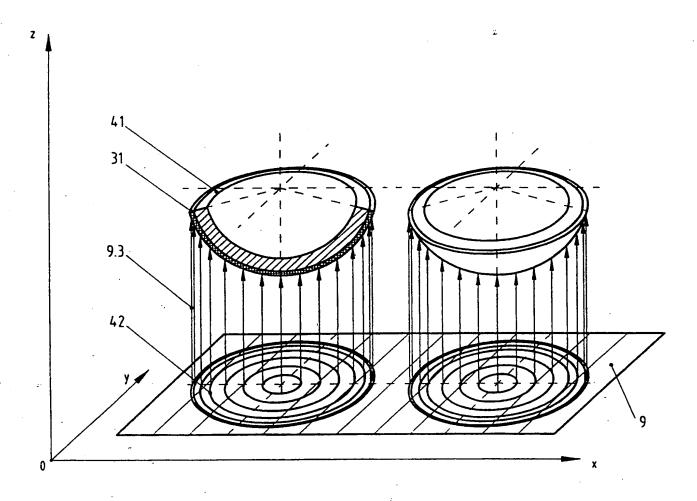


Fig. 6

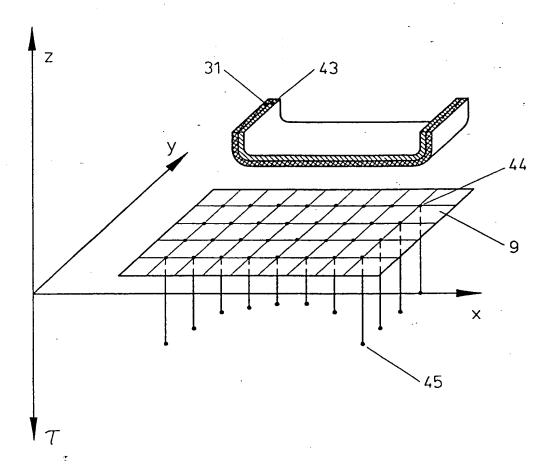


Fig. 7

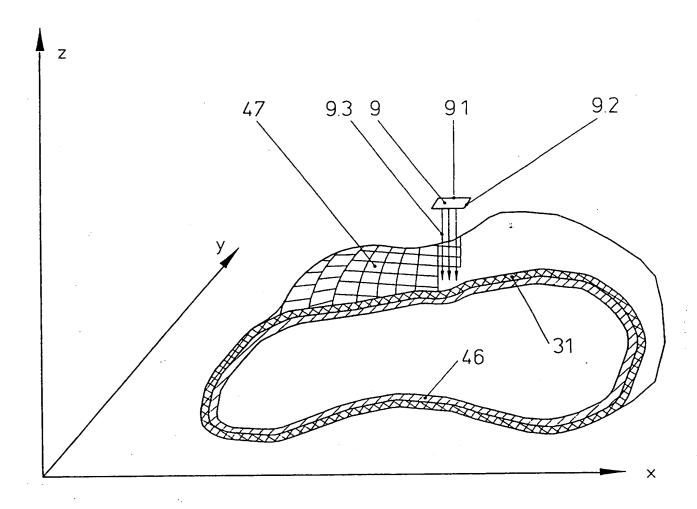


Fig. 8

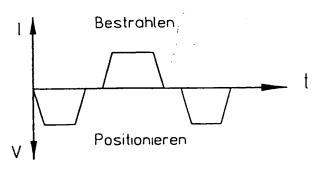


Fig. 8a

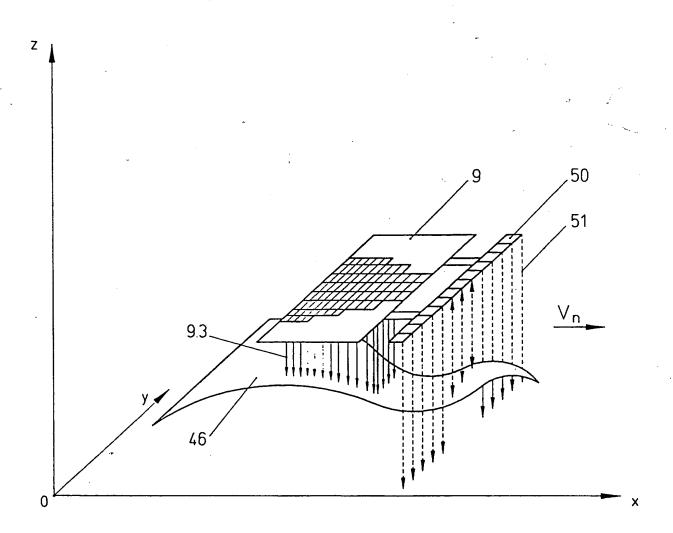


Fig. 9

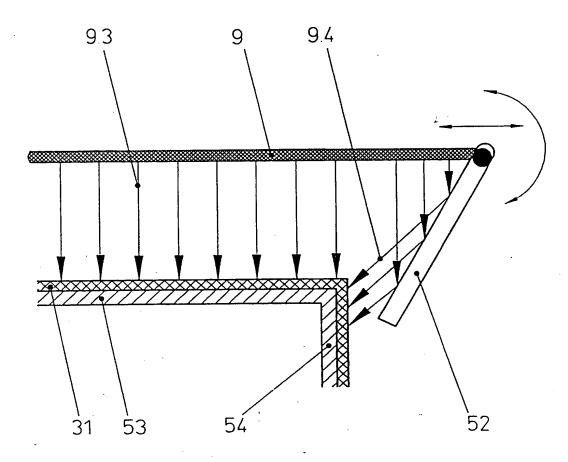


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

r. .iational Application No PCT/DE 99/00337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B05D3/06 B29C59/16

B29C71/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C B05D G21K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
x	WO 98 10430 A (MATSUMOTO MASAYOSHI ;HIROSE TAKESHI (JP); KURIHASHI TORU (JP); KUW) 12 March 1998 (1998-03-12)	1-13, 16-18
P,X	& EP 0 877 389 A (TOYO INF MFG CO) 11 November 1998 (1998-11-11) the whole document	1-13, 16-18
X	EP 0 715 936 A (AEROSPATIALE) 12 June 1996 (1996-06-12)	1-4, 8-13,17, 18
Y	column 1, line 23 - line 54 column 4, line 20 - line 52	5-7, 14-16
	column 7, line 10 - column 9, line 22; claims 5,6; figures	
	-/	
	7	

7	
X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 19 August 1999	Date of mailing of the international search report 27/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Labeeuw, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



ti. national Application No PCT/DE 99/00337

		PCI/DE 99	
C.(Continue Category	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
Υ	DATABASE WPI Week 8441 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-252565 XP002112617 & JP 59 151100 A (NIHON PARKERIZING), 29 August 1984 (1984-08-29) abstract; figures 1,2		5-7,16
Y	DE 34 42 243 A (SIEMENS AG) 28 May 1986 (1986-05-28) page 8, line 23 - line 26; claims 14,15; figures 1,2		14,15
Y	US 4 283 630 A (FOWLER STEPHEN L) 11 August 1981 (1981-08-11) the whole document	Ź.	15
A	WO 94 28573 A (AMERICAN INT TECH) 8 December 1994 (1994-12-08) the whole document		1,2,4,8, 9,11
A	EP 0 644 345 A (SKF IND TRADING & DEV) 22 March 1995 (1995-03-22) column 3, line 6 - line 24; claims; figures		1,2,8,11
		n en	
31			
			,
			i i
		·	

information on patent family members

Ir. .tational Application No PCT/DE 99/00337

Patent document ited in search repo	rt	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
NO 9810430	A	12-03-1998	JP 10078500 A	24-03-1998
			JP 10090500 A	10-04-1998
			JP 10123300 A	15-05-1998 16-06-1998
			JP 10158413 A JP 10197700 A	31-07-1998
		<i>;</i>	JP 10197700 A AU 4134797 A	26-03-1998
		:	CA 2236672 A	12-03-1998
		<i>!</i>	EP 0877389 A	11-11-1998
 EP 0715936	A .	 12-06-1996	FR 2727683 A	07-06-1996
Li 0/15/50	٠٠.	12 00 1330	CA 2164261 A	06-06-1996
		•	DE 69510011 D	08-07-1999
			JP 9003110 A	07-01-1997
			US 5636257 A	03-06-1997
JP 59151100	Α	29-08-1984	NONE	
DE 3442243	Α	28-05-1986	NONE	·
us 4283630		11-08-1981	US 4178220 A	11-12-1979
			AU 517808 B	27-08-1981
			AU 3461778 A	04-10-1979
			BE 865510 A	17-07-1978
			CA 1107231 A	18-08-198
•		*	CA 1118386 A	16-02-1982
			DE 2814108 A	12-10-1978
			FR 2386404 A	03-11-1978
			GB 1584244 A	11-02-198
			IT 1093942 B	26-07-198
•			JP 1338650 C JP 53123474 A	29-09-1986 27-10-1978
			JP 53123474 A JP 60059926 B	27-10-1976 27-12-198
			NL 7803371 A	06-10-1978
			NZ 186828 A	16-03-198
			SE 426497 B	24-01-198
			SE 7803617 A	05-10-197
			ZA 7801807 A	28-03-197
WO 9428573-	A	08-12-1994	US 5414267 A	09-05-199
			AT 169424 T	15-08-199
			CA 2163554 A	08-12-199
			DE 69412261 D	10-09-199
		•	DE 69412261 T	01-04-199
			EP 0704102 A	03-04-199
			JP 8510864 T	12-11-199
			US 5612588 A	18-03-199
			US RE35203 E	09-04-199
EP 0644345	Α	22-03-1995	NL 9301601 A	
•			DE 69407011 D	08-01-199
		•	DE 69407011 T	30-04-199
			JP 7174148 A US 5618488 A	11-07-199 08-04-199

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

iationales Aktenzeichen PCT/DE 99/00337

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B05D3/06 B29C59/16 B29C71/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6

B29C B05D G21K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 10430 A (MATSUMOTO MASAYOSHI ;HIROSE TAKESHI (JP); KURIHASHI TORU (JP); KUW) 12. März 1998 (1998-03-12)	1-13, 16-18
Ρ,Χ	& EP 0 877 389 A (TOYO INF MFG CO) 11. November 1998 (1998-11-11) das ganze Dokument	1-13, 16-18
X	EP 0 715 936 A (AEROSPATIALE) 12. Juni 1996 (1996-06-12)	1-4, 8-13,17, 18
Y	Spalte 1, Zeile 23 - Zeile 54	5-7, 14-16
	Spalte 4, Zeile 20 - Zeile 52 Spalte 7, Zeile 10 - Spalte 9, Zeile 22; Ansprüche 5,6; Abbildungen	
	-/	
		<u>;</u>

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X entnehmen Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

Siehe Anhang Patentfamilie

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ausgerum)

 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
 eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
 dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröttentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröftentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist į.
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1999

Name und Postanschnft der Internationalen Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

27/08/1999

Bevollmächtigter Bediensteter

Labeeuw, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



Ir. rationales Aktenzeicher PCT/DE 99/00337

	TCI/DL	99/0033/
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 8441	5-7,16
-	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-252565 XP002112617 & JP 59 151100 A (NIHON PARKERIZING), 29. August 1984 (1984-08-29)	
	Zusammenfassung; Abbildungen 1,2	
Y	DE 34 42 243 A (SIEMENS AG) 28. Mai 1986 (1986-05-28) Seite 8, Zeile 23 - Zeile 26; Ansprüche 14,15; Abbildungen 1,2	14,15
Υ .	US 4 283 630 A (FOWLER STEPHEN L) 11. August 1981 (1981-08-11) das ganze Dokument	15
A .	WO 94 28573 A (AMERICAN INT TECH) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) das ganze Dokument	1,2,4,8, 9,11
A	EP 0 644 345 A (SKF IND TRADING & DEV) 22. März 1995 (1995-03-22) Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 24; Ansprüche; Abbildungen	1,2,8,11
		·
		1

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

II. iationales Aktenzeichen PCT/DE 99/00337

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9810430 /	12-03-1998	JP 10078500 A JP 10090500 A JP 10123300 A JP 10158413 A JP 10197700 A AU 4134797 A CA 2236672 A EP 0877389 A	24-03-1998 10-04-1998 15-05-1998 16-06-1998 31-07-1998 26-03-1998 12-03-1998 11-11-1998
EP 0715936	A 12-06-1996	FR 2727683 A CA 2164261 A DE 69510011 D JP 9003110 A US 5636257 A	07-06-1996 06-06-1996 08-07-1999 07-01-1997 03-06-1997
JP 59151100	A 29-08-1984	KEINE	<u>.</u>
DE 3442243	A 28-05-1986	KEINE	
US 4283630	A 11-08-1981	US 4178220 A AU 517808 B AU 3461778 A BE 865510 A CA 1107231 A CA 1118386 A DE 2814108 A FR 2386404 A GB 1584244 A IT 1093942 B JP 1338650 C JP 53123474 A JP 60059926 B NL 7803371 A NZ 186828 A SE 426497 B SE 7803617 A ZA 7801807 A	11-12-1979 27-08-1981 04-10-1979 17-07-1978 18-08-1981 16-02-1982 12-10-1978 03-11-1978 11-02-1981 26-07-1985 29-09-1986 27-10-1978 27-12-1985 06-10-1978 16-03-1982 24-01-1983 05-10-1978 28-03-1979
WO 9428573	A 08-12-1994	US 5414267 A AT 169424 T CA 2163554 A DE 69412261 D DE 69412261 T EP 0704102 A JP 8510864 T US 5612588 A US RE35203 E	09-05-1995 15-08-1998 08-12-1994 10-09-1998 01-04-1999 03-04-1996 12-11-1996 18-03-1997 09-04-1996
EP 0644345	A 22-03-1995	NL 9301601 A DE 69407011 D DE 69407011 T JP 7174148 A US 5618488 A	18-04-1995 08-01-1998 30-04-1998 11-07-1995 08-04-1997

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentlamilie)(Juli 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)